

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000128963

PUBLICATION DATE : 09-05-00

APPLICATION DATE : 29-10-98

APPLICATION NUMBER : 10309076

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : TAKAGI USAJI;

INT.CL. : C08G 63/08

TITLE : PRODUCTION OF POLYMER

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently produce a polymer by subjecting a ring-opening polymerizable cyclic monomer to a ring-opening polymerization using a polymerization initiator especially not having a problem on production and handling, never containing a metal component, and not leaving an odor.

SOLUTION: This method for producing a polymer comprises subjecting a ring-opening polymerizable four to eight-membered cyclic monomer (for example, a lactone such as  $\beta$ -propiolactone, a lactide such as a glycolide, or a cyclic carbonate such as ethylene carbonate) to a ring-opening polymerization in the presence of tris[tris(dimethylamino)phosphoranylideneamino]phosphine oxide and/or an active hydrogen compound (for example, water, a 1-6C carboxylic acid, a 1-10C alcohol, a 2-10C polyhydric alcohol having two to four hydroxyl groups or a 6-8C aromatic hydroxy compound). The ring-opening polymerization is carried out usually at 0-250°C at  $\leq 3.0$  MPa within 100 hr, preferably at 20-200°C at 0.01-1.5 MPa for 0.1-50 hr.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128963

(P2000-128963A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 G 63/08

識別記号

F I

C 0 8 G 63/08

テ-マコ-ト(参考)

4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-309076

(22) 出願日

平成10年10月29日(1998.10.29)

(71) 出願人

000003887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者

林 貴臣

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者

清野 真二

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者

原 烈

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 製造上や取り扱い上特に問題なく、金属成分を含まず臭気を残留させない開始剤を用いて4ないし10員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させてポリマーを製造する。

【解決手段】 トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの存在下、またはトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドおよび活性水素化合物の存在下に、4ないし10員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】トリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの存在下に、またはトリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させることを特徴とするポリマーの製造方法。

【請求項2】4ないし10員環の開環重合性環状モノマーが、ラクトン類、ラクチド類および環状カーボネート類からなる群から選ばれる化合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】4ないし10員環の開環重合性環状モノマーが、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ラクチドおよびグリコリドからなる群より選ばれる化合物である請求項1記載の方法。

【請求項4】トリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に開環重合させる場合の活性水素化合物が、水、炭素数1ないし6個のカルボン酸、炭素数1ないし10個のアルコール類、炭素数2ないし10個の2ないし4個の水酸基を有する多価アルコール類、炭素数6ないし8個の芳香族ヒドロキシ化合物類、炭素数2ないし10個の2ないし3個の二級アミノ基を有する多価アミン類、炭素数4ないし10個の飽和環状二級アミン類、炭素数4ないし10個の2ないし3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類、末端に活性水素を有するポリアルキレンオキシド類、ポリエステル類、ポリラクチド類のポリマーおよびそれらのコポリマーよりなる群から選ばれる活性水素化合物である請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】トリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に開環重合させる場合の活性水素化合物が、水、炭素数1ないし6個のカルボン酸、炭素数1ないし10個のアルコール類、炭素数2ないし10個の2ないし4個の水酸基を有する多価アルコール類、炭素数6ないし8個の芳香族ヒドロキシ化合物類、末端に活性水素を有するポリアルキレンオキシド類およびポリエステル類よりなる群から選ばれる活性水素化合物である請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項6】4ないし8員環の開環重合性環状モノマーとアルキレンオキシドを順次に併用し、ブロック共重合体を製造する請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】トリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの使用量が4ないし8員環の開環重合性環状モノマーの1モルに対して $1 \times 10^{-5}$ ないし $1 \times 10^{-1}$ モルである請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】トリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホ

ラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に開環重合させる場合の活性水素化合物の使用量がトリス〔トリス（ジメチルアミノ）ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド1モルに対して1ないし $1 \times 10^4$ モルである請求項1ないし7のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーの開環重合によるポリマーの製造方法に関する。そのようなポリマーは樹脂材料や繊維などに用いられる重要なポリマーである。

## 【0002】

【従来の技術】開環重合性の環状モノマーを開環重合させる一つの方法としてアニオン重合（または求核的重合）の方法がよく知られているが、その重合の開始剤としてはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属またはそれらの化合物、その他の金属化合物またはアミン類が一般的に用いられている（三枝武夫著、「開環重合

(I)」、化学同人発行1971年、2、3、3章および高分子学会編、「高分子機能材料シリーズ(2)・高分子の合成と反応(2)」、共立出版社、1991年、1、2章)。しかしながらこれらの金属を含む開始剤で得られるポリマーの諸物性や熱安定性は、残留する金属成分によって著しい影響を蒙る場合がある。したがってこれらのポリマーの製造にあたってはこれらの金属成分を充分に除去する特別の方法や煩雑な工程が必要となっている。一方金属を含まないアミン類を開始剤とする場合は、重合活性が充分でないうえアミン系の臭気が残留するなどの問題を抱えている。

【0003】また非金属系のホスファゼン化合物の存在下に、ラクタムや環状シロキサンを重合させた例が知られている（USP5, 399, 662、マクロモレキュラーラピッド コミュニケーション (Macromol. Rapid Commun.) 16巻449～453頁 1995年、およびマクロモレキュラー シンポジウム (Macromol. Symp.) 107巻331～340頁 1999年)。しかしながらこれらの方法におけるホスファゼン化合物は強い塩基性を有する有効な開始剤ではあるが、そのようなホスファゼン化合物を合成するには、複雑な工程を経る必要があるし、そのうえ強い塩基性を持たせるために例えばナトリウムアミドなどの更に強い塩基性化合物を使用せねばならず、工業的には決して有利なものではない。またその強い塩基性のため、空気中の炭酸ガスで変質し易いなど取り扱い上にも問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させてポリマーを製造する際に、製造上や取り扱い上特に問題

なく、金属成分を全く含まず臭気を残留させない開始剤を用いてポリマーを効率的に製造する方法を提供することである。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記目的を達成するために鋭意検討を続けた結果、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの存在下に、またはトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させると極めて効果的であることを見出し本発明を完成した。即ち、本発明は、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの存在下に、またはトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させることを特徴とするポリマーの製造方法である。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】本発明の方法における、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドは、化学式〔 $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{N}$ 〕 $\cdot\text{P}=\text{O}$  (Meはメチル基を表す。以下同様)で表される化合物である。この化合物は、ジー・エヌ・コイダン(G.N.Koidan)ら、ジャーナル オブ ジェネラルケミストリー オブ ザ ユーエスエスアール(USSR)、55巻、1453頁、1985年に記載の方法で合成できる。

【0007】本発明の4ないし8員環の開環重合性環状モノマーとは、4ないし8員環の環状化合物であって、本発明の方法で開環重合できるものならいかなるものでも構わない。また開環重合する4ないし8員環以外に別の環を持つ多環化合物でも構わない。それらのうち、例えば $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\delta$ -カプロラクトン、1, 4-ジオキサソ-2-オン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、6, 8-ジオキサビシクロ〔3, 2, 1〕オクタン-7-オンまたは2-オキサビシクロ〔2, 2, 2〕オクタン-3-オンなどのラクトン類、例えばグリコリドまたはラクチドなどのラクチド類( $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸の環状2量体)および例えばエチレンカーボネート、トリメチレンカーボネートまたは5, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソ-2-オンなどの環状カーボネート類が好ましい。さらには、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン、ラクチドおよびグリコリドがより好ましい。

【0008】これらの4ないし8員環の開環重合性環状モノマーは2種以上を併用して、共重合体を製造することもできる。さらには、またこれらの4ないし8員環の開環重合性環状モノマーとアルキレンオキシド化合物を併用して、その共重合体を製造することもできる。

【0009】併用する場合のアルキレンオキシド化合物としては、例えばエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシド、2, 3-ブチレンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテルまたはフェニルグリシジルエーテル等のエポキシ化合物が挙げられる。これらのうち、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-ブチレンオキシドおよびスチレンオキシドが好ましく、プロピレンオキシドまたはエチレンオキシドがより好ましい。プロピレンオキシドが更に好ましい。

【0010】併用する場合には、複数の4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを、または単独もしくは複数の4ないし8員環の開環重合性環状モノマーと単独もしくは複数のアルキレンオキシド化合物を、同時に併用する方法、順次に使用する方法または順次を繰り返して行なう方法などがとり得る。

【0011】複数のモノマーを同時に併用して重合させると、それらの化合物の反応性の差にもよるが、比較的ランダム性の高い共重合体を得られ、2種以上のモノマーを順次に重合させると、2種以上のブロックを含むブロック共重合体を得られる。そのような順次併用を繰り返せばさらに複雑な共重合体を得られる。

【0012】なかでも、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーとアルキレンオキシド化合物を順次に併用して、ブロック共重合体を製造することは好ましい。その際のアルキレンオキシド化合物がプロピレンオキシドまたはエチレンオキシドであることがより好ましく、プロピレンオキシドであることが更に好ましい。

【0013】本発明において、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させる場合の、活性水素化合物とは最大8個の活性水素を有する有機化合物であり、酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物または窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物が挙げられる。

【0014】酸素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、水であり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、フェニル酢酸、ジヒドロ桂皮酸、シクロヘキサンカルボン酸、安息香酸、パラメチル安息香酸または2-カルボキシナフタレン等の炭素数1ないし20個のカルボン酸であり、例えば蔞酸、マロン酸、こはく酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、イタコン酸、ブタンテトラカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸またはピロメリット酸等の炭素数2ないし20個の2ないし6個のカルボキシル基を有する多価カルボン酸類であり、例えば

N, N-ジエチルカルバミン酸、N-カルボキシピロリドン、N-カルボキシアニリンまたはN, N'-ジカルボキシー-2, 4-トルエンジアミン等のカルバミン酸類であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマルヘキシルアルコール、ノルマルオクチルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、アリルアルコール、クロチルアルコール、メチルビニルカルビノール、ベンジルアルコール、1-フェニルエチルアルコール、トリフェニルカルビノールまたはシンナミルアルコール等の炭素数1ないし20個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトールまたはジペンタエリスリトール等の炭素数2ないし20個の2ないし8個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばグルコース、ソルビトール、デキストロース、フラクトースまたはシュクロース等の糖類またはその誘導体であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール、アニソール、2-ナフトール、2, 6-ジヒドロキシナフタレンまたはビスフェノールA等の炭素数6ないし20個の1ないし3個の水酸基を有する芳香族化合物類等である。

【0015】窒素原子上に活性水素原子を有する活性水素化合物としては、例えばメチルアミン、エチルアミン、ノルマルプロピルアミン、イソプロピルアミン、ノルマルブチルアミン、イソブチルアミン、sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、β-フェニルエチルアミン、アニリン、o-トルイジン、m-トルイジンまたはp-トルイジン等の炭素数1ないし20個の脂肪族または芳香族一級アミン類であり、例えばジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、ジノルマルプロピルアミン、エチルノルマルブチルアミン、メチルsec-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、N-メチルアニリンまたはジフェニルアミン等の炭素数2ないし20個の脂肪族または芳香族二級アミン類であり、例えばエチレンジアミン、ジ(2-アミノエチル)アミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、トリ(2-アミノエチル)アミン、N, N'-ジメチルエチレンジアミン、N, N'-ジエチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2ないし20個の2ないし3個の一級もしくは二級アミノ基を有

する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4ないし20個の飽和環状二級アミン類であり、3-ピロリジン、ピロール、インドール、カルバゾール、イミダゾール、ピラゾールまたはプリン等の炭素数4ないし20個の不飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4ないし20個の2ないし3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類であり、例えばアセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルプロピオンアミド、N-メチル安息香酸アミドまたはN-エチルステアリン酸アミド等の炭素数2ないし20個の無置換またはN-置換の酸アミド類であり、例えばβ-プロピオラクタム、2-ピロリドン、δ-バレロラクタムまたはε-カプロラクタム等の4ないし7員環の環状アミド類であり、例えばこはく酸イミド、マレイン酸イミドまたはフタルイミド等の炭素数4ないし10個のジカルボン酸のイミド類である。

【0016】活性水素化合物としては、さらには、例えばポリエチレンオキシドまたはポリプロピレンオキシドなどであって末端に活性水素を有するポリアルキレンオキシド類であり、例えばラクトン類、ラクタム類、ラクチド類、環状カーボネート類、α-アミノ酸-N-カルボン酸無水物類、環状りん酸エステル類、環状ホスホン酸エステル類および環状シロキサン類の開環重合やその他の方法で得られるような、そして末端に活性水素を有するポリエステル類、ポリアミド類、ポリラクチド類(グリコール酸および乳酸などのα-ヒドロキシカルボン酸のポリマー類)、ポリカーボネート類、ポリペプチド類、ポリりん酸エステル類、ポリホスホン酸エステル類およびポリシロキサン類などのポリマーであり、またそれらのコポリマー等である。上述の活性水素化合物には複数個の活性水素を有する化合物が含まれる。通常重合は全ての活性水素が解離しうる部位から開始している。

【0017】これらの活性水素化合物は単独で用いられても複数個同時に用いられても構わない。これらの活性水素化合物のうち、好ましくは、水であり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸またはカプロン酸などの炭素数1ないし6個のカルボン酸であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマルヘキシルアルコールまたはノルマルオクチルアルコールなどの炭素数1ないし10個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンまたはペンタエリスリトール等の炭素数2ないし10個の2

ないし4個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールまたはアニソール等の炭素数6ないし8個の芳香族ヒドロキシ化合物類であり、例えばN、N'-ジメチルエチレンジアミン、N、N'-ジエチルエチレンジアミンまたはジ(2-メチルアミノエチル)アミン等の炭素数2ないし10個の2ないし3個の二級アミノ基を有する多価アミン類であり、例えばピロリジン、ピペリジン、モルホリンまたは1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン等の炭素数4ないし10個の飽和環状二級アミン類であり、例えばピペラジン、ピラジンまたは1, 4, 7-トリアザシクロノナン等の炭素数4ないし10個の2ないし3個の二級アミノ基を含む環状の多価アミン類であり、さらには末端に活性水素を有する、ポリアルキレンオキシド類、ポリエステル類、ポリラクチド類などのポリマーであり、またそれらのコポリマー等である。

【0018】これらの活性水素化合物のうち、さらに好ましくは、水であり、例えば蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸またはカプロン酸などの炭素数1ないし6個のカルボン酸であり、例えばメタノール、エタノール、ノルマルプロパノール、イソプロパノール、ノルマルブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソペンチルアルコール、tert-ペンチルアルコール、ノルマルヘキシルアルコールまたはノルマルオクチルアルコールなどの炭素数1ないし10個のアルコール類であり、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンまたはペンタエリスリトール等の炭素数2ないし10個の2ないし4個の水酸基を有する多価アルコール類であり、例えばフェノール、クレゾール、キシレノールまたはアニソール等の炭素数6ないし8個の芳香族ヒドロキシ化合物類であり、末端に活性水素を有するポリアルキレンオキシド類およびポリエステル類である。

【0019】本発明の方法においては、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの存在下に、またはトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドと活性水素化合物の存在下に、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させるが、その際のトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドの使用量は、該環状モノマー1モルに対して、通常、 $1 \times 10^{-7}$ ないし $3 \times 10^{-1}$ モルであり、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ないし $1 \times 10^{-1}$ モルの範囲である。また存在させる場合の活性水素化合物の量は、トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド1モルに対して、通常、0を超え $1 \times 10^6$ モル以下であり、好ましくは、1ないし $1 \times 10^4$ モルの範囲である。

【0020】本発明の方法における開環重合反応の形式は特に制限されるものではない。少なくとも4ないし8員環の開環重合性環状モノマーおよびトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド、そして存在させる場合の活性水素化合物を、有効に接触させる方法ならいかなる方法でも構わない。それらを一括して仕込む回分法でも、該開環重合性環状モノマーを間欠または連続的に供給する方法などでも実施できる。またブロック共重合体を得る場合には、それらのモノマーを順次に使用する。

【0021】開環重合反応の温度は、モノマーの種類および存在させる場合の活性水素化合物の種類と量等によって様ではないが、通常、0ないし250℃であり、好ましくは20ないし200℃の範囲である。開環重合反応の圧力は、通常、3、0MPa(メガパスカルで表す絶対圧、以降同様)以下であり、好ましくは0、01~1、5MPa、より好ましくは0、1ないし1、0MPaである。開環重合反応の反応時間は、モノマーの種類、存在させる場合の活性水素化合物の種類と量および反応温度などによって異なるが、通常100時間以内であり、好ましくは0、1ないし50時間である。

【0022】本発明の方法における開環重合反応はモノマーの熔融状態で実施することもできるが、必要ならば適宜な溶媒を用いることもできる。このように開環重合させて得られたポリマーは、溶媒を用いた場合にはそれを除くだけで、そのまま応用の素材として使用し得る場合もあるが、残存するトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドを吸着その他の方法で除去することもできる。必要であれば、適宜な溶媒によって洗浄するなどの常用の精製を行うこともできる。また得られたポリマーを適宜な溶媒に溶解させ、これを貧溶媒中に注いで沈殿を生成させる、いわゆる再沈法で精製することもできる。

【0023】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳しく説明するが、これらは限定的でなく単に説明のためと解されるべきである。

【0024】実施例1

$\delta$ -バレロラクトン15g(150ミリモル)とトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド0、87g(1、5ミリモル)とを100mlの反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱し15時間重合させた。粘性の高い液16gが得られた。この液は室温まで温度を下げると固体となった。熱時極少量をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーで分析したところ $\delta$ -バレロラクトンが90%消費されていることが判った。生成物の10gをテトラヒドロフラン25gに溶かした。この溶液をn-ヘキサン300gに攪拌しながらゆっくりと滴下したところ白色固体が沈殿した。このn-ヘキサン不溶の白

色固体を分別し減圧乾燥したところ、その重量は8.4 gであった(このことから生成物全量の16 g中には13 gの白色固体が含まれていることになる)。用いた $\delta$ -バレロラクトンに対する収率は87重量%であり、 $\delta$ -バレロラクトンの消費量とほぼ一致した。またこの白色固体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算(以降同様)の数平均分子量、重量平均分子量および分子量分布(重量平均分子量を数平均分子量で除した値、以下同様)はそれぞれ $1.6 \times 10^4$ 、 $2.6 \times 10^4$ および1.6であった。

#### 【0025】比較例1

トリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]ホスフィンオキシドを用いなかった以外は実施例

1と同様にした。ガスクロマトグラフィーによる分析では $\delta$ -バレロラクトンはわずか3.3%しか消費されていなかった。また反応液10 gをテトラヒドロフラン25 gに溶かした溶液をn-ヘキサン300 gにゆっくりと滴下したところポリマーの沈澱は全く生じなかった。

#### 【0026】実施例2～6

実施例1で用いた $\delta$ -バレロラクトンの代わりに表1に示す環状モノマーを同じモル量用いた以外は、実施例1と全く同様にした。結果を実施例1の結果とともに表1に示す。

#### 【0027】

#### 【表1】

表1

実施例	環状モノマー	モノマー消費率(%)	Mn	Mw	Mw/Mn
1	$\delta$ -バレロラクトン	90	$1.6 \times 10^4$	$2.6 \times 10^4$	1.6
2	$\delta$ -カプロラクトン	90	$1.3 \times 10^4$	$2.1 \times 10^4$	1.6
3	$\epsilon$ -カプロラクトン	89	$1.3 \times 10^4$	$2.2 \times 10^4$	1.7
4	ラクチド	89	$8.8 \times 10^3$	$1.3 \times 10^4$	1.5
5	グリコリド	90	$6.8 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	1.5
6	トリメチレンカーボネート	92	$5.3 \times 10^3$	$1.0 \times 10^4$	1.9

Mn、Mw、Mw/Mnはそれぞれポリスチレン換算の数平均分子量、重量平均分子量、分子量分布を示す。

#### 【0028】実施例7

$\epsilon$ -カプロラクトン17 g(150ミリモル)とトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]ホスフィンオキシド87 mg(0.15ミリモル)とを100 mlの反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱し20時間重合させた。粘性の高い液17 gが得られた。この液は室温まで温度を下げると固体となった。熱時極少量をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーで分析したところ $\epsilon$ -カプロラクトンが81%消費されていることが判った。生成物の10 gから実施例1と同様の沈澱化方法によりn-ヘキサン不溶の白色固体を取り出したところその重量は8.0 gであった(このことから生成物全量の17 g中には14 gの白色固体が含まれていることになる)。用いた $\epsilon$ -カプロラクトンに対する収率は82重量%であり、 $\epsilon$ -カプロラクトンの消費量とほぼ一致した。またこの白色固体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数

平均分子量、重量平均分子量および分子量分布はそれぞれ $5.6 \times 10^4$ 、 $9.0 \times 10^4$ および1.6であった。

#### 【0029】実施例8

$\epsilon$ -カプロラクトン17 g(150ミリモル)とトリス[トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ]ホスフィンオキシド0.87 g(1.5ミリモルおよび溶媒としてのo-ジクロロベンゼン60 gとを還流装置を装備した100 mlの反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら170℃に加熱し25時間重合させた。やや粘性の増した反応液78 gが得られた。ガスクロマトグラフィーによる分析では、 $\epsilon$ -カプロラクトンは95%消費されていることが判った。この反応液の30 gをn-ヘキサン300 gに攪拌しながらゆっくりと滴下したところ白色固体が沈澱した。このn-ヘキサン不溶の白色固体を分別し減圧乾燥したところ、その重量は6.2 gであった(このことから反応液全量の78 g



中には16gの白色固体が含まれていることになる)。用いたε-カプロラクトンに対する収率は94重量%でありε-カプロラクトンの消費量とほぼ一致した。またこの白色固体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量、重量平均分子量および分子量分布はそれぞれ $1.5 \times 10^4$ 、 $2.4 \times 10^4$ および1.6であった。

#### 【0030】実施例9

δ-バレロラクトン15g(150ミリモル)とトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド0.43g(0.75ミリモル)および活性水素化合物としての水0.14g(7.5ミリモル)を還流装置を装備した100mlの反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱し15時間重合させた。粘性の高い液16gが得られた。この液は室温まで温度を下げると固体となった。熱時極少量をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーで分析したところδ-バレロラクトンが88%消費されていることが判った。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算(以降同様)の数平均分子量は $2.1 \times 10^4$ であった。

#### 【0031】比較例2

トリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシドを用いなかった以外は実施例9と同様にした。ガスクロマトグラフィーによる分析ではδ-バレロラクトンは3.8%消費されていたが、反応後の液を室温まで温度を下げて固体にはならず、この液のゲルパーミエーションクロマトグラフィーでは高分子量体は観測されなかった。

#### 【0032】実施例10~19

実施例9で用いた水の代わりに表2に示す重量の各種活性水素化合物を用いた以外は実施例9と全く同様にした。結果を実施例9の結果とともに表2に示す。表2中、ポリ(オキシプロピレン)トリオール、ポリ(ε-カプロラクトン)トリオールおよびポリ(ラクチド)ジオールはそれぞれ分子量990(水酸基価:170mg KOH/gポリマー)、分子量900(水酸基価:187mg KOH/gポリマー)および分子量 $3.0 \times 10^5$ (水酸基価:37mg KOH/gポリマー)のポリマーである。

#### 【0033】

#### 【表2】

表 2

実施例	活性水素化合物	重量 (g)	モノマー 消費量 (%)	Mn
9	水	0.14	88	$2.1 \times 10^4$
10	プロピオン酸	0.56	88	$2.2 \times 10^4$
11	n-ヘキシルアルコール	0.77	87	$2.0 \times 10^4$
12	エチレングリコール	0.20	85	$3.2 \times 10^4$
13	グリセリン	0.23	86	$4.3 \times 10^4$
14	フェノール	0.71	89	$1.8 \times 10^4$
15	N, N'-ジメチルエチレンジアミン	0.29	88	$3.3 \times 10^4$
16	モルホリン	0.65	87	$2.1 \times 10^4$
17	ポリ(オキシプロピレン)トリオール	2.5	85	$5.5 \times 10^3$
18	ポリ(ε-カプロラクトン)トリオール	2.3	86	$6.0 \times 10^3$
19	ポリ(ラクチド)ジオール	9.8	85	$6.8 \times 10^3$

Mnはポリスチレン換算の数平均分子量を示す。

#### 【0034】実施例20

δ-バレロラクトン15g(150ミリモル)とトリス〔トリス(ジメチルアミノ)ホスホラニリデンアミノ〕ホスフィンオキシド43mg(0.075ミリモル)および活性水素化合物としての水0.15g(8.2ミリモル)を還流装置を装備した100mlの反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱し、25時間重合させた。粘性の高い液16gが得られた。この液は室温まで温度を下げると固体となった。熱時極

少量をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーで分析したところδ-バレロラクトンが65%消費されていることが判った。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量は $1.6 \times 10^3$ であった。

#### 【0035】実施例21

活性水素化合物としてn-ヘキシルアルコール0.84g(8.2ミリモル)を用いた以外は実施例20と同様にした。ガスクロマトグラフィーによる分析では、δ-バレロラクトンは68%消費されていることが判った。

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量は $1.7 \times 10^3$ であった。

#### 【0036】実施例22

$\delta$ -バレロラクトン15g (150ミリモル)とトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ] ホスフィンオキシド0.43g (0.75ミリモル) および活性水素化合物としてのエチレングリコール0.20g (3.8ミリモル)を200mlの加圧反応器に秤取した。窒素雰囲気下で攪拌しながら150℃に加熱し、30時間重合させた。粘性の高い液16gが得られた。熱時極少量の一部を取り出し、ガスクロマトグラフィーとゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分析を行った。その結果、 $\delta$ -バレロラクトンは完全に消費されており、数平均分子量は $3.5 \times 10^3$ であることが判った。この反応器内容物の温度を80℃に調整した後にさらにプロピレンオキシド15g (258ミリモル)を加え、この温度で12時間重合させた。反応時圧は最高0.4MPa (絶対圧、以下同様)であった。窒素を送り残圧を開放し、冷却後30gの重合物を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量は $6.5 \times 10^3$ であり、ポリ・(プロピレンオキシド)・ポリ ( $\delta$ -バレロラクトン)・ポリ (プ

ロピレンオキシド) 型のブロック共重合体を得た。

#### 【0037】実施例23

200mlの加圧反応器に、エチレングリコール0.20g (3.8ミリモル)とトリス [トリス (ジメチルアミノ) ホスホラニリデンアミノ] ホスフィンオキシド0.43g (0.75ミリモル)を秤り取った。プロピレンオキシド29g (500ミリモル)を加え、80℃で10時間重合させた。反応時圧は最高0.4MPaであった。窒素を送り残圧を開放し、冷却後この反応器内容物に15g (150ミリモル)の $\delta$ -バレロラクトンを加え、150℃で30時間重合させた。44gの重合物を得られた。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる数平均分子量は $9.5 \times 10^3$ であり、ポリ ( $\delta$ -バレロラクトン)・ポリ (プロピレンオキシド)・ポリ ( $\delta$ -バレロラクトン) 型のブロック共重合体を得た。

#### 【0038】

【発明の効果】本発明の方法によれば、製造上や取り扱い上特に問題なく、金属成分を全く含まず臭気を残留させない開始剤を用いて、4ないし8員環の開環重合性環状モノマーを開環重合させてポリマーを製造することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 船木 克彦  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 柴原 敦  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 水谷 一美  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

- (72)発明者 昇 忠仁  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内
- (72)発明者 高木 卯三治  
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井  
化学株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA02 AB04 AC03 EG02 EG04  
EG07 EG08 EG09 EH02 EH03  
HC06 JA091 JA093 JB121  
JB123 JB161 JB163 JC621  
JC623 KB04 KB05 KD05  
KD06